

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-178499

(43)Date of publication of application : 27.06.2000

(51)Int.Cl. C09D109/10
C09D 5/00
// C09K 3/00

(21)Application number : 10-360587

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 18.12.1998

(72)Inventor : SUETSUGU TAKESHI
SUZUKI SHIGEO
TSUJI MASAOKI

(54) COPOLYMER LATEX FOR VIBRATION-DAMPING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a copolymer latex for providing a vibration damping material with excellent blister resistance and adhesivity.

SOLUTION: This copolymer latex is obtained by subjecting a monomer mixture comprising (a) 10-80 wt.% based on the whole monomer mixture of a conjugated diene-based monomer, (b) 0.5-10 wt.% of an epoxy group-containing ethylene-based unsaturated monomer, (c) 0.5-10 wt.% of an ethylene-based unsaturated carboxylic acid amide monomer and (d) 10-89 wt.% of an ethylene-based unsaturated monomer except the monomers (b) and (c) to emulsion polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-178499

(P2000-178499A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|---------------------------|------|----------------|-------------|
| C 0 9 D 109/10 | | C 0 9 D 109/10 | 4 J 0 3 8 |
| 5/00 | | 5/00 | N |
| // C 0 9 K 3/00 | | C 0 9 K 3/00 | P |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-360587

(22) 出願日 平成10年12月18日 (1998.12.18)

(71) 出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(72) 発明者 末次 剛

大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニー内

(72) 発明者 鈴木 重夫

大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニー内

(74) 代理人 100071973

弁理士 谷 良隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 制振材用共重合体ラテックス

(57) 【要約】

【課題】 制振材に、優れた耐ブリスター性、密着性を付与する共重合体ラテックスの提供。

【解決手段】 全単量体混合物に対して、共役ジエン系単量体 (a) 10~80重量%、エポキシ基を有するエチレン系不飽和単量体 (b) 0.5~10重量%、エチレン系不飽和カルボン酸アミド単量体 (c) 0.5~10重量%、(b) および (c) 以外のエチレン系不飽和単量体 (d) 10~89重量%を含む単量体混合物を乳化重合して得られる制振材用共重合体ラテックスが課題を解決した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】全単量体混合物に対して、共役ジエン系単量体（a）10～80重量%、エポキシ基を有するエチレン系不飽和単量体（b）0.5～10重量%、エチレン系不飽和カルボン酸アミド単量体（c）0.5～10重量%、（b）および（c）以外のエチレン系不飽和単量体（d）10～89重量%を含む単量体混合物を乳化重合して得られる制振材用共重合体ラテックス。

【請求項2】（b）および（c）以外のエチレン系不飽和単量体（d）が、全単量体混合物に対してエチレン系不飽和カルボン酸単量体（e）0.5～10重量%を含有するものである請求項1記載の制振材用共重合体ラテックス。

【請求項3】エポキシ基を有するエチレン系不飽和単量体（b）として、メタクリル酸グリシジルを用いる請求項1記載の制振材用共重合体ラテックス。

【請求項4】エチレン系不飽和カルボン酸アミド単量体（c）として、メタクリルアミドを用いる請求項1記載の制振材用共重合体ラテックス。

【請求項5】請求項1～4に記載の共重合体ラテックスと充填剤を含有する制振材用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、制振材用共重合体ラテックスに関し、詳しくは、制振材に優れた耐ブリスター性と密着性を付与する共重合体ラテックスに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、住環境の快適化の要求が高まっているなか、自動車、鉄道等の車両や船舶、掃除機や洗濯機などの家庭電化製品および建築構造物などの振動やそれによる騒音の防止対策が強く望まれている。従来これらの防止対策としては、基材表面にシート状の制振材を貼り付けたり、制振塗料を塗布するといった方法がとられている。しかし、シート状の制振材の貼り付けは、シートを基材の形状に合わせる必要があり作業効率が低下する。また、制振性を向上させるためにシートを厚くすると一層の作業効率低下、コストアップおよび基材の重量化といった問題が生じる。また、フィルム、シート分野において対応力が強いポリ塩化ビニル系の制振材料は焼却処理によって塩化水素が発生し、酸性雨をもたらすなど環境面での問題がある。一方、制振塗料に関しては、一般に分散剤として有機溶剤系塗料が汎用されているが、有機溶剤、特に芳香族炭化水素系溶剤は大気汚染源の一つであり、VOC（揮発性有機化合物）規制により有機溶剤系塗料の使用が問題視されている。また、自動車の室内床下、タイヤハウス、エンジンルーム等に制振性を付与するために自動車アンダーコート用塗料として広く用いられているポリ塩化ビニル系プラスチックも、上述の環境問題から代替品の検討が進められてい

る。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】以上の問題点から、最近では制振塗料を有機溶剤系のものから水性のものに転換する検討がなされている。制振塗料の要求される性能としては、制振性、耐水性、貯蔵安定性、耐ブリスター性、成膜性、密着性、耐クラック性などが挙げられる。従来の有機溶剤系塗料では、これらの性能と機能を高度に設計することができたが、水性制振塗料においては、これらの物性面での性能が十分でなく、特に密着性と耐ブリスター性が劣っている。これら問題点の解決方法として、スチレン/アクリル共重合体合成樹脂エマルジョンとアクリル酸エステル共重合体合成樹脂エマルジョンをブレンドしてなるエマルジョン塗料（特開平9-87572号）や、アクリル系エマルジョン重合体と脂肪族ビニル系エマルジョン重合体粒子からなる塗料（特開平7-292318号）等が提案されているが、いずれも上記の問題点を解決するには至っていない。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような従来技術がもつ問題点を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、共役ジエン系単量体（a）、エポキシ基を有するエチレン系不飽和単量体（b）、エチレン系不飽和カルボン酸アミド単量体（c）、（b）および（c）以外のエチレン系不飽和単量体（d）とを単量体成分として用いることで、制振材に優れた密着性、耐ブリスター性を与える共重合体ラテックスが得られることを見出し、この知見に基づいてさらに研究を重ねて本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、（1）全単量体混合物に対して、共役ジエン系単量体（a）10～80重量%、エポキシ基を有するエチレン系不飽和単量体（b）0.5～10重量%、エチレン系不飽和カルボン酸アミド単量体（c）0.5～10重量%、（b）および（c）以外のエチレン系不飽和単量体（d）10～89重量%を含む単量体混合物を乳化重合して得られる制振材用共重合体ラテックス、（2）（b）および（c）以外のエチレン系不飽和単量体（d）が、全単量体混合物に対してエチレン系不飽和カルボン酸単量体（e）0.5～10重量%を含有するものである前記（1）記載の制振材用共重合体ラテックス、（3）エポキシ基を有するエチレン系不飽和単量体（b）として、メタクリル酸グリシジルを用いる前記（1）記載の制振材用共重合体ラテックス、（4）エチレン系不飽和カルボン酸アミド単量体（c）として、メタクリルアミドを用いる前記（1）記載の制振材用共重合体ラテックス、および（5）前記（1）～（4）に記載の共重合体ラテックスと充填剤を含有する制振材用組成物、である。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に本発明の共重合体ラテックスを製造する方法について説明する。本発明において用

いられる共役ジエン系単量体(a)としては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン等を挙げることができる。これらの共役ジエン系単量体(a)は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。本発明においては、特に1,3-ブタジエンが好ましく用いられる。このような共役ジエン系単量体(a)の使用量は、全単量体混合物に対して、10~80重量%、好ましくは15~75重量%である。これらの使用量が10重量%より少ないと成膜性や密着性が低下しクラックの生じることがある。一方使用量が80重量%を越えると塗膜にベツツキが生じる。本発明において用いられるエポキシ基を有するエチレン系不飽和単量体(b)としては、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルーエーテル等を挙げることができるが、特にメタクリル酸グリシジルが好ましく用いられる。このようなエポキシ基を有するエチレン系不飽和単量体(b)は、単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。このようなエポキシ基を有するエチレン系不飽和単量体(b)の使用量は、全単量体混合物に対して、0.5~10重量%、好ましくは1~8重量%である。これらの使用量が0.5重量%より少ないと基材との密着性が低下する。一方、使用量が10重量%を越えてもさらに向上する性能は特にない。

【0006】本発明において用いられるエチレン系不飽和カルボン酸アミド単量体(c)としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等を挙げることができるが、特にメタクリルアミドが好ましく用いられる。このエチレン系不飽和カルボン酸アミド単量体(d)を使用した場合、その使用量は、全単量体混合物に対して通常0.5~10重量%、好ましくは0.5~8重量%の範囲である。使用量が0.5重量%より少ないと耐ブリスター性が低下することがあり、また基材との密着性も低下することがある。一方、使用量が10重量%をこえても向上する性能は特にない。本発明において用いられる(b)および(c)以外のエチレン系不飽和単量体(d)としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル化合物、例えば酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、例えばメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メ

タ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンなどのエチレン系不飽和アミン化合物等を挙げることができる。これらのエチレン系不飽和単量体(d)は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができ、その使用量は、後述するエチレン系不飽和カルボン酸単量体(e)と併せて全単量体混合物に対して通常10~89.0重量%、好ましくは15~80重量%の範囲である。

【0007】エチレン系不飽和カルボン酸単量体(e)としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸や、それらの無水物、例えばマレイン酸メチル、イタコン酸メチル等のジカルボン酸のモノエステル、即ち、半エステル等を挙げることができるが、特にアクリル酸とメタクリル酸が好ましく用いられる。これらのエチレン系不飽和カルボン酸単量体(e)は、単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらエチレン系不飽和カルボン酸単量体(e)を使用する場合、その使用量は、全単量体混合物に対して通常0.5~10重量%、好ましくは1~8重量%の範囲である。これらの使用量が0.5重量%より少ないと反応安定性が十分でないことがある。一方、10重量%を越えると組成物の粘度が高くなり取り扱いが不便になる場合がある。

【0008】本発明の共重合体ラテックスの平均粒子径は、通常100~500nm、好ましくは100~300nmである。平均粒子径が100nm未満であると耐ブリスター性が低下することがあり、平均粒子径が500nmを越えると密着性が低下することがある。共重合体ラテックスのゲル分は、通常40~95重量%、好ましくは50~90重量%である。ゲル分が40重量%未満であると耐ブリスター性が低下することがあり、95重量%を越えると密着性が低下することがある。また、共重合体ラテックスのガラス転移温度は、通常-80~60℃、好ましくは-60~50℃である。ガラス転移温度が-80℃より低いと塗膜にベツツキの生じることがあり、60℃を越えると密着性が低下することがある。本発明の制振材用共重合体ラテックスを製造するには、従来より知られている乳重合法を採用することができる。すなわち水性媒体中、たとえば水の中に単量体混合物、重合開始剤、乳化剤および重合連鎖移動剤等を適宜加えて乳重合を行うことができる。単量体成分の添加方法は特に限定されるものではなく、一括添加法、連続添加法あるいは多段添加法などの任意の方法を採用することができる。

【0009】重合開始剤の種類も、特に限定されるものではなく、例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過硫酸塩、例えばクメンハ

イドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、イソプロピルベンゼンパーオキサイド等の有機過酸化物、例えばアゾイソプロチロニル等のアゾ系の開始剤を用いることができる。これらは単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのうち、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過硫酸塩等が重合安定性の面から好ましく用いられる。また上記した重合開始剤は、重亜硫酸ナトリウム、硫酸第1鉄等の還元剤と組み合わせることもできる。10 乳化重合における重合開始剤の使用量は、全単量体混合物100重量部に対して、通常0.1~2重量部程度であり、好ましくは0.2~1重量部程度である。乳化重合の際に用いられる乳化剤の種類も、特に限定されるものではなく、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等のアニオン系界面活性剤、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル等のノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤としては、例えばラウリルベタイン、ステアрилベタインの塩等のアルキルベタイン型の塩、ラウリル-β-アラニン、ラウリルジ(アミノエチル)グリシン、オクチルジ(アミノエチル)グリシンの塩等のアミノ酸型のものを挙げることができ、これらは単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの乳化剤のうち、特にナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物またはドデシルフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等が好ましく用いられる。

【0010】乳化重合に用いられる乳化剤の使用量は、用いる全単量体混合物100重量部に対し、通常0.05~2.5重量部程度であり、好ましくは0.1~1重量部程度である。乳化重合の際に用いられる重合連鎖移動剤の種類も、特に限定されるものではなく、例えば、ヘキシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類、例えば、四塩化炭素、四臭化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化炭化水素、例えば、メルカプト酢酸2-エチルヘキシルエステル、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルエステル、メルカプトプロピオン酸トリデシルエステル等のメルカプトカルボン酸アルキルエステル、例えば、メルカプト酢酸メトキシブチルエステル、メルカプトプロピオン酸メトキシブチルエステル等のメトキシカルボン酸アルコキシアルキルエステル、例えば、オクタン酸2-メルカプトエチルエステル等のカルボン酸メルカプトアルキルエステル及びα-メチルスチレンダイマー、タービノーレン、α-テルピネン、γ-テルピネン、ジペンテン、ア

ニソール、アリルアルコール等を挙げることができる。【0011】これらの重合連鎖移動剤は、単独または2種以上を組み合わせ用いることができる。上記重合連鎖移動剤のうち、アルキルメルカプタン類、四塩化炭素、オクタン酸2-メルカプトエチルエステル、α-メチルスチレンダイマー、タービノーレン等が好ましく用いられる。これら重合連鎖移動剤の使用量は、全単量体混合物100重量部に対して、通常0~5重量部、好ましくは0~3重量部である。また、乳化重合に際しては、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム等のキレート剤、ポリアクリル酸ナトリウム等の分散剤や無機塩等の存在下に行ってもよい。共重合体ラテックスの製造において、重合転化率は通常約90重量%以上、好ましくは約94重量%以上である。本発明の制振材用組成物は共重合体ラテックスと充填剤を主成分とするものである。充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、カオリン、シリカ、タルク、硫酸バリウム、アルミナ、酸化鉄、酸化チタン、ガラストークなど無機質の充填剤を挙げることができ、これらは単独または2種以上を併用することができる。そのほか、ガラスフレーク、マイカ等の鱗片状無機質充填剤や金属酸化物ウィスカー、ガラス繊維等の繊維状無機質充填剤を挙げることができる。また、必要に応じて消泡剤、増粘剤、分散剤、湿潤剤、凍結防止剤、防錆剤、密着付与剤などの添加剤を適宜用いることができる。

【0012】制振材用組成物における共重合体ラテックスと充填剤の配合割合は、共重合体ラテックス100重量部(ドライ)に対して、充填剤は通常50~400重量部、好ましくは100~300重量部である。制振材用組成物の固形分濃度は通常60~85重量%、好ましくは65~80重量%である。本発明の共重合体ラテックスを含有してなる制振材用組成物は、自体公知の方法、例えば、刷毛、へら、エアスプレー、エアレススプレー、モルタルガン、リシガンなどを用いて塗布することができる。

【0013】

【実施例】以下に実施例および比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、実施例における%および部はすべて重量基準である。

実施例1

<共重合体ラテックスの製造>窒素置換した5リットル容量のオートクレーブに第1段の仕込みとして、1,3-ブタジエン15.0部、スチレン20.0部、アクリル酸1.0部、メタクリル酸グリシジル1.0部、メタクリルアミド1.0部、過硫酸ナトリウム0.3部、水100部、ドデシルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム0.3部およびターシャルドデシルメルカプタン0.4部を仕込み、60℃で攪拌しながら反応させた。3時間後第2段の仕込みとして、1,3-ブタジエン20.0部、

スチレン37.0部、アクリル酸1.0部、メタクリル酸グリシジル4.0部をドデシルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム0.3部およびターシャルドデシルメルカプタン0.05部を4時間かけて逐次添加した。15時間にわたって反応を行った後、重合転化率94%以上(単量体100部当たり)に達した時点で、得られた反応混合物を30℃まで冷却し、水酸化カリウムを用いてpH7.0±0.2に調整した。ついで、反応混合物に水蒸気を吹き込んで未反応単量体を除去し、さらにラテックスの固形分濃度を54%まで濃縮して、目的とする共重合体ラテックスを得た。

【0014】次に得られたラテックスを用いて次の組成を有する制振材用組成物を調製した。

<制振材用組成物の調製>

共重合体ラテックス 100部
炭酸カルシウム(R重炭)*1) 200部 *

*消泡剤(KM-71)*2) 0.3部
分散剤(ヘキサメタリン酸ナトリウム) 1.5部
増粘剤(ASE-60)*3) 0.05部
水 全固形分が70%になる量

*1):丸尾カルシウム(株)製

*2):信越化学工業(株)製

*3):日本アクリル化学(株)製

上記の共重合体ラテックス、分散剤及び水をミキサーに投入し、攪拌しながら炭酸カルシウムを徐々に添加し、十分に攪拌後さらに増粘剤と消泡剤を攪拌下に添加して、全固形分70%の制振材用組成物を得た。これを用いて後述する試験方法で制振材用組成物の評価をした。その結果を単量体の配合量等とともに〔表1〕および〔表2〕に示す。

【0015】

〔表1〕

| 組 成 (1段目/2段目/3段目)(部) | 実 施 例 | | | | | | |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 単量体 | | | | | | | |
| ブタジエン | 15.0/20.0 | 14.0/20.0 | 16.0/18.0 | 14.0/30.0 | 15.0/10.0 | 16.0/18.0 | 26.0/39.0 |
| スチレン | 20.0/37.0 | 20.0/38.0 | 22.0/34.0 | 20.0/28.0 | 32.5/35.0 | 22.0/32.0 | 11.0/18.0 |
| アクリル酸 | 1.0/1.0 | 1.0/1.0 | 1.0/1.0 | 0.5/1.0 | 1.0/2.0 | 0.5/0.5 | 0.5/0.1 |
| メタクリル酸 | | | | 0.5/0.0 | | 0.5/0.5 | 0.5/0.0 |
| メタクリル酸グリシジル | 1.0/4.0 | 3.5/3.0 | 2.0/2.0 | 1.0/3.0 | 1.0/2.0 | 3.0/2.0 | 1.5/2.0 |
| メタクリルアミド | 1.0/0.0 | 1.0/0.5 | 1.0/3.0 | 1.0/3.0 | 1.0/0.5 | 2.0/3.0 | 0.5/0.0 |
| 重合連鎖移動剤 | | | | | | | |
| tert-ドデシルメルカプタン | 0.4/0.05 | 0.2/0.2 | 0.2/0.05 | 0.3/0.2 | 0.1/0.05 | 0.2/0.05 | 0.3/0.05 |
| 重合開始剤 | | | | | | | |
| 過硫酸ナトリウム | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 乳化剤 | | | | | | | |
| ドデシルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム | 0.3/0.3 | 0.3/0.3 | 0.3/0.3 | 0.3/0.3 | 0.3/0.3 | 0.3/0.3 | 0.3/0.3 |
| ゲル分(%) | 50 | 50 | 70 | 60 | 50 | 70 | 85 |
| ガラス転移温度(℃) | 0 | 0 | 0 | -10 | 10 | 0 | -20 |
| 粒子径(nm) | 180 | 180 | 170 | 180 | 180 | 090 | 180 |
| 制振性(Tan α) | 0.27 | 0.25 | 0.26 | 0.26 | 0.27 | 0.25 | 0.26 |
| 密着性 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 耐ブリストア性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0016】

〔表2〕

| 組 成 | 比 較 例 | | | | | | | |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| (1段目/2段目/3段目) (部) | | | | | | | | |
| 単量体 | | | | | | | | |
| ブタジエン | 14.0/20.0 | 25.0/10.0 | 14.0/20.0 | 15.0/20.0 | 16.0/18.0 | 26.0/39.0 | 15.0/10.0 | 16.0/28.0 |
| スチレン | 20.0/36.0 | 22.5/35.0 | 20.0/36.0 | 20.0/37.0 | 22.0/32.0 | 11.0/18.0 | 32.5/35.0 | 22.0/22.0 |
| アクリル酸 | 0.5/1.0 | 1.0/2.0 | 1.0/1.0 | 1.0/1.0 | 0.5/0.5 | 0.5/1.0 | 1.0/2.0 | 0.5/0.5 |
| メタクリル酸 | | 0.5/0.0 | | 0.5/0.5 | 0.5/0.0 | | 0.5/0.0 | |
| メタクリル酸グリシジル | | | | | | | | |
| メタクリルアミド | 1.0/0.5 | 1.0/0.0 | 1.0/3.0 | 3.5/3.0 | 1.0/4.0 | 2.0/2.0 | | 1.0/4.0 |
| 重合開始剤 | | | | | | | | |
| t-ブチルメチルカブタン | 0.4/0.05 | 0.4/0.1 | 0.3/0.2 | 0.4/0.1 | 0.2/0.05 | 0.2/0.1 | 0.2/0.05 | 0.4/0.1 |
| 重合開始剤 | | | | | | | | |
| 過硫酸ナトリウム | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 乳化剤 | | | | | | | | |
| 1-ナフチル-4-スルホンナトリウム | 0.3/0.3 | 0.3/0.3 | 0.3/0.3 | 0.3/0.3 | 0.3/0.3 | 0.3/0.3 | 0.3/0.3 | 0.3/0.3 |
| ゲル分 (%) | 50 | 50 | 50 | 50 | 70 | 80 | 60 | 60 |
| ガラス転移温度 (°C) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | -20 | 10 | -10 |
| 粒子径 (nm) | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 170 | 180 |
| 制振性 (Tan σ) | 0.15 | 0.16 | 0.14 | 0.18 | 0.18 | 0.17 | 0.15 | 0.17 |
| 密着性 | 2 | 2 | 2 | 6 | 6 | 4 | 2 | 6 |
| 耐ブリストナー性 | Δ | Δ | Δ | \times | \times | \times | Δ | \times |

【0017】実施2～7

〔表1〕に記載の単量体を用いて実施例1と同様の操作で乳化重合を行い、共重合体ラテックスを製造した。ついでこれを用いて実施例1と同様にして制振材用組成物を調製した。その組成物の評価結果は〔表1〕に示すとおりである。

【0018】比較例1～8

〔表2〕に記載の単量体を用いて実施例1と同様にして乳化重合を行い、共重合体ラテックスを製造した。ついでこれを用いて実施例1と同様にして制振材用組成物を調製した。得られた組成物の評価結果は〔表2〕に示すとおりである。〔表1〕、〔表2〕中の各物性は、以下の方法にて測定し評価した。

(1) ゲル分 (トルエン不溶分)

実施例および比較例で得られた共重合体ラテックスをそ

れぞれガラスモールドに流し、厚さ0.3mmのフィルムを作成した。このフィルムを2～3mm角に切り、0.4gを精秤した。その試料をトルエン100mlに浸漬し、30℃の振盪式恒温槽で6時間振盪した。その後、100メッシュ金網で濾過し、濾液の固形分を求め、このゾル固形分よりゲル分を算出した。

(2) ガラス転移温度 (T_g)

実施例および比較例で得られた共重合体ラテックスをそれぞれガラスモールドに流し、厚さ1.5mmのフィルムを作成した。このフィルムについて走査型示差熱計を用いて測定した。

(3) 平均粒子径

コールターカウンターMODEL N4+ (コールター (株) 製) を用いて測定した。

(4) 制振性

制振材組成物を電着塗装鋼板にエアレス塗装し、80℃で10分間、さらに120℃で30分間乾燥し、電着塗装鋼板上に乾燥膜厚1,500μmの被覆膜を形成し、(株)岩本製作所VES-F-IIIを用いて、25℃にて周波数10HzのTanσを測定し、制振性を評価した。すなわち、この値が大きい程、制振性が良いことを示す。

(5) 密着性

JIS K5400 8.5項の付着性の基準目テープ法に準じて測定した。すなわち電着塗装鋼板の代わりにターンシート板を用いて、上述の方法により膜厚30μmの被覆膜を形成し、被覆膜を貫通して、ターンシート板に達する切り傷を基準目状(隙間間隔2mm)に付け、この基準目の上に粘着テープを貼り、剥がした後の付着状態を目視によって観察した。

【0019】10:切り傷1本ごとが細くて両側が滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目に剥がれない。8:切り傷の交点にわずかなはがれがあって、正方形の一目一目に剥がれがなく、欠損部の面積は全正方形面積の5%以内。

6:切り傷の両側と交点に剥がれがあって、欠損部の面積は全正方形面積の5~15%。

4:切り傷による剥がれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の15~35%。

*

*2:切り傷による剥がれの4点よりも広く、欠損部の面積は全正方形面積の35~65%。

0:剥がれの面積は、全正方形面積の65%以上

(6) 耐ブリスター性

上述の方法で得られた膜厚1000μmの被覆膜を形成し、各被覆膜の膨れの状況を観察した。

○:塗膜表面に膨れがない。

△:塗膜表面の膨れが全面積の50%未満。

×:塗膜表面の膨れが全面積の50%以上。

10 【0020】本発明の共重合体ラテックスを用いて調製した制振性塗料は、優れた密着性と耐ブリスター性を示したのに対し、メタクリル酸グリシジルを含有しない比較例1~3及び7の共重合体ラテックスを用いて調製した共重合体ラテックスは密着性に劣り、メタクリルアミドを含有しない比較例4~6及び8の共重合体ラテックスを用いて調製した制振性塗料は、耐ブリスター性が劣っていることが明らかである。

【0021】

20 【発明の効果】本発明の共重合体ラテックスを用いて調製した制振性塗料は、高い制振性、密着性および耐ブリスター性を被膜に与え、有機溶媒を含まず、焼却処理の際塩化水素を発生させないので、環境汚染の恐れがない。

フロントページの続き

(72)発明者 辻 正明

大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニー内

Fターム(参考) 4J038 CA021 CG141 CG171 GH171

DB361 DB371 KA08 MA08

MA10 NA12